

10/530358

Rec'd PCT/PTO 06 APR 2005

PCT/JP 03/13761

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

28.10.03

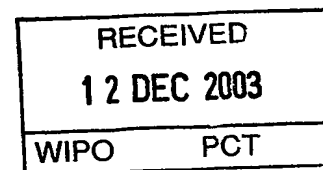
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年10月29日
Date of Application:

出願番号 特願2002-314667
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2002-314667]

出願人 鐘淵化学工業株式会社
Applicant(s):

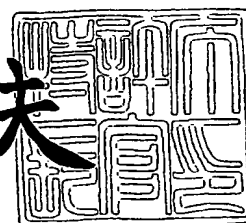


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月27日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3097995

【書類名】 特許願
 【整理番号】 TKS-4905
 【提出日】 平成14年10月29日
 【あて先】 特許庁長官殿
 【国際特許分類】 C08L 33/06
 C08K 5/14
 C08L101/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府豊中市寺内 2 - 2 - 6 - 1 3 3

【氏名】 砂川 武宣

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市垂水区塩屋町 6 - 3 1 - 1 7 三青荘

【氏名】 刀禰 宏司

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県高砂市高砂町沖浜町 3 - 4 - 2 3

【氏名】 坂本 英之

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県高砂市高砂町沖浜町 4 - 1 - 1 3

【氏名】 中西 靖

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区浜田 1 0 0 4 - 3 3

【氏名】 角倉 護

【特許出願人】

【識別番号】 000000941

【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

【代表者】 武田 正利

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005027

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤およびそれを含む熱可塑性ポリエステル樹脂組成物およびそれからなる成形体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) エポキシ基含有アルキル (メタ) アクリレート 15 ～ 95 重量部、(b) 他のアルキル (メタ) アクリレート 5 ～ 85 重量部、及び (c) これらと共重合可能な他のビニルモノマー 0 ～ 80 重量部 [(a) (b) (c) を合わせて 100 重量部] を重合することにより得られる、重量平均分子量 10000 ～ 40 万の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤。

【請求項 2】 熱可塑性ポリエステル樹脂 100 重量部に対して、請求項 1 記載の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤 0.1 ～ 50 重量部を配合してなる熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 3】 請求項 2 記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物からなる成形体。

【請求項 4】 請求項 2 記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を押出成形して得られる成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、熱可塑性ポリエステル樹脂の押出成形、カレンダー成形、ブロー成形、インジェクション成形、特に異型やボード、パイプなどの押出成形における成形加工性改良のための熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤、及びそれを含む成形加工性に優れた熱可塑性ポリエステル樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

熱可塑性ポリエステル樹脂は透明性、機械的特性、ガスバリアー性、耐熱性などの物理的性質、耐溶剤性、耐酸性、耐アルカリ性などの化学的性質、経済性および再利用性の優れたポリマーであり、ボトル等の包装材料を中心に種々の分野

で広く利用されている。特に最近、表面性を活かし、シート、フィルム、異形押出等の押出用途への検討がなされている。

【0003】

一方、熱可塑性ポリエステル樹脂のうち、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等の結晶性熱可塑性ポリエステル樹脂は、一般に熔融粘度の温度依存性が大きく、融点以上の温度領域で実施される射出成形、押出成形等の熔融加工では熔融粘度が低く、不利である。

【0004】

熱可塑性ポリエステル樹脂の成形加工性の向上を目的として、従来から、これらの樹脂と相溶性を有する共重合体を熔融粘度調整剤として配合する検討がなされてきた。

【0005】

例えば、熱可塑性樹脂に対して、重量平均分子量が50万以上であり、特定の(メタ)アクリル酸エステルからなる共重合体を配合する方法(特許文献1参照)、熱可塑性ポリエステル樹脂に対して、重量平均分子量が100万～400万であり、スチレン、グリシジルメタクリレート、(メタ)アクリル酸エステルからなる共重合体を配合する方法(特許文献2参照)、ポリエチレンテレフタレートに対して、5%以上のグリシジルメタクリレートを含むビニル系共重合体を配合する方法(特許文献3参照)が記載されている。しかしながら、ボードや異型、パイプなど押出成形において安定した成形性を確保するのに充分な、熱可塑性ポリエステル樹脂組成物の熔融粘度の飛躍的な増大は認められなかった。

【0006】

また、重量平均分子量900以上のポリグリシジルメタクリレートを添加する方法(特許文献4参照)が記載されている。熔融粘度の飛躍的な増大は認められるものの、得られた成形体の収縮や光沢不足などの悪影響が認められた。

【0007】

そのため、押出成形において、引き取り不良、肉厚の不均一性等の寸法精度不良等に対する成形加工性改善、および成形品の収縮、光沢不足、表面荒れ等に対する表面性改善が強く望まれていた。

【0008】

【特許文献1】

特開平1-268761号公報

【0009】

【特許文献2】

特開平6-41376号公報

【0010】

【特許文献3】

特開昭62-187756号公報

【0011】

【特許文献4】

特開昭62-149746号公報

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明は熱可塑性ポリエステル樹脂の溶融粘度を飛躍的に増大させ、押出成形、ブロー成形、カレンダー成形、特に難度が高い異型やボード、パイプ等の押出成形において、安定した押出成形を可能にし、かつ表面性が優れた成形体を得るための熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤およびそれを含む熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を得ることを課題とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記実状に基づき鋭意検討を行なった結果、特定の種類および量の単量体混合物を、特定範囲の重量平均分子量になるように重合させ得られる共重合体を熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤として用いることにより、従来の技術には見られない飛躍的な増粘効果が得られ、前記課題が解決されることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0014】

すなわち、本発明は、

(a) エポキシ基含有アルキル(メタ)アクリレート15～95重量部、(b)

他のアルキル（メタ）アクリレート 5～85 重量部及び（c）これらと共重合可能な他のビニルモノマー 0～80 重量部〔（a）（b）（c）を合わせて 100 重量部〕を重合することにより得られる、重量平均分子量 1000～40 万の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤（請求項 1）、

熱可塑性ポリエステル樹脂 100 重量部に対して、請求項 1 記載の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤 0.1～50 重量部を配合してなる熱可塑性ポリエステル樹脂組成物（請求項 2）、

請求項 2 記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物からなる成形体（請求項 3）および

請求項 2 記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を押出成形して得られる成形体（請求項 4）

に関する。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤は、15～95 重量部、好ましくは 20～95 重量部、さらに好ましくは 30～95 重量部の（a）エポキシ基含有アルキル（メタ）アクリレート、5～85 重量部、好ましくは 5～80 重量部、さらに好ましくは 5～70 重量部の（b）他のアルキルアクリレートおよび 0～80 重量部、好ましくは 0～75 重量部、さらに好ましくは 0～65 重量部の（c）これらと共重合可能な他のビニルモノマー〔（a）（b）（c）を合わせて 100 重量部〕を含む単量体混合物を重合して得られる。

【0016】

エポキシ基含有アルキル（メタ）アクリレートの具体例としては、例えばグリシジルアクリレートなどのエポキシ基含有アクリレート、グリシジルメタクリレートなどのエポキシ基含有メタクリレートなどが例示される。これらは単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせて用いてもよい。これらは 15～95 重量部含まれることが、熱可塑性ポリエステル樹脂の熔融粘度を異型、ボード、パイプなどの安定した押出成形が可能なレベルまで向上させるための必須条件であり、この範囲未満の場合には、熔融粘度を十分に増大できず、安定した加工性を実現

できないため好ましくない。また、この範囲を超える場合には、熔融粘度が高すぎ、得られる成形体が収縮したり光沢が失われるため好ましくない。

【0017】

他のアルキル（メタ）アクリレートと具体例としては、例えば2-エチルヘキシルアクリレート、ブチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルアクリレートなどのアルキル基の炭素数1～8のアルキルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ブチルメタクリレート、エチルメタクリレート、メチルメタクリレートなどのアルキル基の炭素数1～8のアルキルメタクリレートが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらは5～85重量部含まれることが、熱可塑性ポリエステル樹脂の熔融粘度を異型、ボード、パイプなどの安定した押出成形が可能なレベルまで向上させるための必須条件であり、この範囲未満又はこの範囲を超える場合には、熔融粘度を十分に増大できず、安定した加工性を実現できないため好ましくない。

【0018】

エポキシ基含有アルキル（メタ）アクリレートと他のアルキル（メタ）アクリレートに共重合可能な他のビニルモノマーの具体例としては、例えばスチレンや α -メチルスチレン、クロロスチレンなどの芳香族ビニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニルなどが例示される。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらは0～80重量部含まれることが、熱可塑性ポリエステル樹脂の熔融粘度を異型、ボード、パイプなどの押出成形が可能なレベルまで向上させるための必須条件であり、この範囲をこえる場合には、熔融粘度を十分に増大できず、安定した加工性を実現できないため好ましくない。

【0019】

本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤の重量平均分子量は1000～40万であり、好ましくは1000～20万であり、より好ましくは1000～10万である。重量平均分子量が1000未満では、重合後のラテックスからパウダーを得るのが困難になるため好ましくなく、重量平均分子量が40万を超えると、熱可塑性ポリエステル樹脂への分散性が悪化するために十分な増粘効果が得

られなくなるため好ましくない。

【0020】

本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤の製造方法は特に限定されるものではなく、例えば懸濁重合、乳化重合等の方法で製造することができるが、乳化重合が好ましい。

【0021】

乳化重合法で製造する場合、単量体混合物を適当な媒体、乳化剤、連鎖移動剤および重合開始剤等の存在下で乳化重合させるとよい。

【0022】

前記乳化重合で使用される媒体は、通常、水である。

【0023】

前記乳化剤としては、公知のものが使用される。例えば脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルリン酸エステル塩、スルホコハク酸ジエステル塩などのアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル等の非イオン系界面活性剤などがあげられる。

【0024】

前記重合開始剤としては特に限定はないが、水溶性や油溶性の重合開始剤などが使用される。例えば、通常の過硫酸塩などの無機重合開始剤、または有機過酸化物、アゾ化合物などを単独で用いてもよいが、これら開始剤化合物と亜硫酸塩、チオ硫酸塩、第一金属塩、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートなどを組み合わせて、レドックス系で用いてもよい。好ましい過硫酸塩としては、例えば過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどがあげられ、また、好ましい有機過酸化物としては、例えば *t*-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイルなどがあげられる。

【0025】

前記連鎖移動剤としては特に限定はないが、例えば *t*-ドデシルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-デシルメルカプタン、*n*-デシルメルカプタ

ン、*n*-オクチルメルカプタンなどのアルキルメルカプタン、2-エチルヘキシルチオグリコレートなどのアルキルエステルメルカプタンなどが使用され得る。

【0026】

前記重合反応時の温度や時間なども特に限定はなく、使用目的に応じて所望の重量平均分子量になるように適宜調整すればよい。

【0027】

本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤は1段重合体であってもよく、または2段および3段重合体などの多段重合体であってもよい。2段重合で重合を行なう場合は、2段目以降の単量体の添加にあたって、1段目の重合が完結していることを確認して添加することにより、1段目のモノマーと混合することなく、2段目の重合を行なうことができる。

【0028】

このようにして得られる重合体ラテックス中の粒子は、通常、平均粒子径が100～3000 Å程度であり、通常の電解質の添加による塩析、凝析や熱風中に噴霧、乾燥させることにより、ラテックスから取り出される。また、必要に応じて、通常の方法により洗浄、脱水、乾燥などが行なわれる。

【0029】

本発明で使用される熱可塑性ポリエステル樹脂は、芳香族ジカルボン酸成分とジオール成分を重縮合させて得られる樹脂である。ジカルボン酸としてはテレフタル酸またはそのアルキルエステルを主成分とするジカルボン酸が用いられ、ジオールとしてはアルキレングリコールを主成分とするジオールが用いられる。

【0030】

前記熱可塑性ポリエステル樹脂としては特に限定はなく、従来から使用されているポリエステル樹脂やリサイクルして得られたポリエステル樹脂であれば使用することができる。例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサントレフタレート、ポリエチレンナフテネートなどの芳香族ポリエステル、また、PETGなどの芳香族コポリエステルなどがあげられる。

【0031】

本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物中の熱可塑性ポリエステル樹脂と熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤との配合割合は幅広く採用できるが、好ましくは熱可塑性ポリエステル樹脂 1 0 0 重量部に対して熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤 0. 1 ~ 5 0 重量部であり、好ましくは 2 ~ 3 0 重量部、さらに好ましくは 2 ~ 1 0 重量部である。熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤の配合量が 0. 1 重量部未満では熔融粘度を十分に増大できず、安定した加工性を実現できないため好ましくない。また、5 0 重量部を超える範囲では、熔融粘度が高すぎ、得られる成形体は収縮したり、その光沢が失われるため好ましくない。

【 0 0 3 2 】

本発明の樹脂組成物を製造する方法としては特に限定はなく、公知の方法を採用することができる。例えば、熱可塑性ポリエステル樹脂及び熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤を予めヘンシェルミキサー、タンブラーなどを用いて混合した後、単軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、加熱ロールなどを用いて熔融混練することにより樹脂組成物を得る方法などを採用することができる。

【 0 0 3 3 】

予め、前記熱可塑性ポリエステル樹脂 1 0 0 重量部に対して、前記熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤を 5 0 重量部を超えた範囲で混合した高濃度のマスタバッチを製造しておき、実際の成形加工時に、0. 1 ~ 5 0 重量部の範囲で所望の添加量になるように前記マスタバッチを熱可塑性ポリエステル樹脂と混合、希釈して使用してもよい。

【 0 0 3 4 】

本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物には、必要に応じて展着剤、滑剤、耐衝撃改質剤、可塑剤、着色剤、および発泡剤などのほかの添加剤を単独または 2 種以上を組合せて添加してもよい。

【 0 0 3 5 】

本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物からの成形体を得る方法は特に限定されるものではなく、一般に用いられている成形法、例えば押出成形法、ブロー成形法、カレンダー成形法などが適用できるが、熔融加工時のより高い熔融粘度が要求される押出成形法においても安定した加工性を発現し、かつ、表面性が良

好な成形品が得られる。

【0036】

【実施例】 以下、実施例および比較例に基づき、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。「部」は、「重量部」を示す。なお、グリシジルメタクリレートはGMA、グリシジルアクリレートはGA、メチルメタクリレートはMMA、ブチルアクリレートはBA、ブチルメタクリレートはBMA、スチレンはST、アクリロニトリルはAN、エチレンはET、酢酸ビニルはVA、ターシャリードデシルメルカプタンはTDMと略す。

【0037】

実施例および比較例で用いた評価方法を、以下にまとめて示す。

(重合転化率の測定)

次式により重合転化率を算出した。

$$\text{重合転化率 (\%)} = \text{重合生成量} / \text{単量体仕込量} \times 100$$

(重量平均分子量の測定)

重量平均分子量は、ポリメチルメタクリレートを基準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより求めた。

(ペレット作製条件)

140℃で5時間乾燥したポリエチレンテレフタレート（三菱化学株式会社製、NOVAPLEX GM-330、固有粘度値；0.65）100部と、重合体試料5部の混合物を、日本製鋼所株式会社製44mm二軸押出機（TEX44）を用いて、以下の条件（成形温度、スクリュウ回転数、吐出量、ダイス径）で熔融混練し、ペレットを作製した。

シリンダ温度：C1=230℃、C2=240℃、C3=240℃、C4=250℃、C5=260℃、C6=260℃、ダイス=270℃

スクリュウ回転数：100rpm

吐出量：20kg/hr

ダイス径：3mmφ

(押出成形加工性の評価)

東洋精機株式会社製20mm単軸押出機に幅50mm×厚さ3mmの平板押出

用金型、冷却フォーミング用金型および引き取り機を設置して、上記ペレットを用いて以下の条件（シリンダ温度、スクリー回転数、吐出量）にて押出成形する際の加工性を評価した。以下に示すような基準に基づき、5段階で評価した。

A：樹脂を引き取ることができ、均一な厚みの成形体を得られる

B：樹脂を引き取ることができ、フォーミングする際にやや成形体の厚み変動が発生する

C：樹脂を引き取ることができ、フォーミングする際に成形体の厚み変動が発生する

D：樹脂を引き取ることができるが、粘着するためにフォーミングができない

E：樹脂の垂れが著しく、引き取ることができない

（押出成形条件）

シリンダ温度：C 1 = 2 5 0 ℃、C 2 = 2 7 0 ℃、C 3 = 2 7 0 ℃、ダイス = 2 5 0 ℃

スクリー回転数：5 0 r p m

吐出量：3 k g / h r

（成形体の表面性評価）

成形体の表面性の評価は、前記押出成形により得られる平板状の成形体表面を目視し、以下に示すような基準に基づき、4段階で評価した。

A：成形体が収縮しておらず、光沢を有している

B：成形体がやや収縮しているが、光沢を有している

C：成形体が収縮しており、光沢がない

D：成形体が著しく収縮しており、表面がある。

【 0 0 3 8 】

（実施例 1）

攪拌機および冷却器付きの 8 リットル反応容器に蒸留水 2 0 0 部、ジオクチルスルホコハク酸エステルソーダ 0 . 5 部を入れた。次いで容器内を窒素で置換した後、攪拌しながら反応容器を 7 0 ℃ に昇温した。次いで過硫酸カリウム 0 . 2 部を添加し 1 5 分間攪拌した後、GMA 1 5 部、MMA 6 0 部、BA 1 5 部、およびターシャリードデシルメルカプタン 1 . 0 部の混合物を 4 時間にわたって連

続添加した。添加終了1時間後に、MMA 3部、BA 7部を1時間にわたって連続添加し、添加終了後更に1時間攪拌し、そののち冷却して、ラテックスを得た。重合転化率は99.8%であった。得られたラテックスを塩化カルシウム水溶液で塩析凝固させ、90℃まで昇温熱処理したのちに、遠心脱水機を用いて濾過し、得られた共重合体の脱水ケーキを水洗し、平行流乾燥機により50℃で15時間乾燥させて白色粉末状の2段重合体試料(1)を得た。

【0039】

(実施例6)

攪拌機および冷却器付きの8リットル反応容器に蒸留水200部、ジオクチルスルホコハク酸エステルソーダ0.5部を入れた。次いで容器内を窒素で置換した後、攪拌しながら反応容器を70℃に昇温した。次いで過硫酸カリウム0.2部を添加し15分間攪拌した後、GMA 90部、MMA 3部、BA 7部およびターシャリードデシルメルカプタン1.0部の混合物を4.5時間にわたって連続添加し、添加終了後更に1時間攪拌し、そののち冷却して、ラテックスを得た。重合転化率は99.4%であった。得られたラテックスを塩化カルシウム水溶液で塩析凝固させ、90℃まで昇温熱処理したのちに、遠心脱水機を用いて濾過し、得られた共重合体の脱水ケーキを水洗し、平行流乾燥機により50℃で15時間乾燥させて白色粉末状の1段重合体試料(6)を得た。

【0040】

(実施例2～5および比較例1～5)

連鎖移動剤であるTDMの添加量を1.0部として得られる重量平均分子量を50000程度に調整し、表1に示したようにGMAの組成比を変更した以外は、実施例1と同様の方法により2段重合体である試料(2)～(5)および(7)～(10)を得た。また、実施例6と同様の方法により1段重合体である試料(11)を得た。

【0041】

得られた試料を用いて、押出成形加工性および成形体の表面性の評価を行った。結果を表1に示す。

【0042】

【表 1】

実施例番号	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
重合体試料番号	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)
組成(部)	1 段目単量体 混合物	GMA 15 MMA 60 BA 15	40 40 10	65 20 5	90 — —	90 3 7	1.5 70.8 17.7	5 68 17	10 64 16	12 62 16	100 — —
	2 段目単量体 混合物	MMA 3 BA 7	3 7	3 7	3 7	— —	3 7	3 7	3 7	3 7	— —
	連鎖移動剤	TDM	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
評価値結	重合転化率 (%)	99.8	99.2	99.4	99.3	99.4	99.3	99.8	99.6	99.5	99.1
	重合体の 重量平均分子量	50000	51000	52000	49000	51000	53000	50000	52000	51000	50000
	押出成形加工性	B	B	B	B	B	E	D	D	D	C
	成形体の表面性	A	A	A	A	A	—	—	—	—	D

【0043】

表1の結果により、試料(1)～(6)のように単量体混合物におけるGMA組成比が本発明の範囲内である実施例1～6では、良好な押出成形加工性および成形体表面性を有する組成物が得られることがわかる。一方、GMAが本発明の範囲より少ない試料(7)～(10)を用いた比較例1～4では、押出成形加工性が低下することがわかる。また、GMA組成比が本発明の範囲を超えて多い試料(11)を用いた比較例5では、成形体の表面性が悪化することがわかる。

【0044】

(実施例7～11および比較例6～10)

連鎖移動剤であるTDMの添加量を0.5部とし、得られる重量平均分子量を150000程度に調整し、表2に示したようにGMA組成比を変更した以外は、実施例1と同様の方法により2段重合体である試料(12)～(20)を得た。また、実施例6と同様の方法により1段重合体である試料(21)を得た。得られた試料を用いて前記押出成形加工性および成形体の表面性の評価を行った。結果を表2に示す。

【0045】

【表 2】

実施例番号		実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10
重合体試料番号		(12)	(13)	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)	(19)	(20)	(21)
組成(部)	1 段目単量体 混合物	GMA 15 MMA 60 BA 15	20 56 14	40 40 10	65 20 5	90 — —	1.5 70.8 17.7	5 68 17	10 64 16	12 62 16	100 — —
	2 段目単量体 混合物	MMA 3 BA 7	3 7	3 7	3 7	3 7	3 7	3 7	3 7	3 7	— —
	連鎖移動剤	TDM 0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
評価価結		重合転化率 (%)	99.7	99.8	99.7	99.6	99.7	99.6	99.8	99.7	99.7
		重合体の 重量平均分子量	149000	150000	151000	151000	150000	149000	152000	154000	149000
		押出成形加工性	C	C	C	C	E	E	E	E	C
		成形体の表面性	A	A	A	A	—	—	—	—	D

【0046】

表2の結果により、試料(12)～(16)のように単量体混合物におけるGMA組成比が本発明の範囲内である実施例7～11では、良好な押出成形加工性および成形体の表面性を有する組成物が得られることがわかる。一方、GMA組成比が本発明の範囲より少ない試料(17)～(20)を用いた比較例6～9では、押出成形加工性が低下することがわかる。また、GMA組成比が本発明の範囲を超えて多い試料(21)を用いた比較例10では、成形体の表面性が悪化することがわかる。

【0047】

(実施例12～16および比較例11～15)

連鎖移動剤であるTDMの添加量を20部として得られる重量平均分子量を5000～6000程度に調整し、表3に示したようにGMA組成比を変更した以外は、実施例1と同様の方法により2段重合体である試料(22)～(30)を得た。また、実施例6と同様の方法により1段重合体である試料(31)を得た。得られた試料を用いて前記押出成形加工性および成形体の表面性の評価を行った。結果を表3に示す。

【0048】

【表3】

実施例番号	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	比較例 11	比較例 12	比較例 13	比較例 14	比較例 15
重合体試料番号	(22)	(23)	(24)	(25)	(26)	(27)	(28)	(29)	(30)	(31)
組成(部)	GMA	20	40	65	90	1.5	5	10	12	100
	MMA	60	40	20	—	70.8	68	64	62	—
	BA	15	10	5	—	17.7	17	16	16	—
2 段目単量体 混合物	MMA	3	3	3	3	3	3	3	3	—
	BA	7	7	7	7	7	7	7	7	—
連鎖移動剤	TDM	20	20	20	20	20	20	20	20	20
重合転化率 (%)	99.1	99.2	99.3	99.4	99.3	99.4	99.3	99.1	99.2	99.6
重合体の 重量平均分子量	5000	5000	6000	5000	5000	6000	5000	6000	5000	5000
押出成形加工性	B	B	A	A	A	E	E	E	E	B
成形体の表面性	A	A	A	A	B	—	—	—	—	D

【0049】

表3の結果より、試料(22)～(26)のように単量体混合物におけるGMA組成比が本発明の範囲内である実施例12～16では、良好な押出成形加工性および成形体の表面性を有する組成物が得られることがわかる。一方、GMA組成比が本発明の範囲より少ない試料(27)～(30)を用いた比較例11～14では、押出成形加工性が低下することがわかる。また、GMA組成比が本発明の範囲を超えて多い試料(31)を用いた比較例15では、成形体の表面性が悪化することがわかる。

【0050】

(実施例17～20および比較例16～18)

GMA40部を20部、および90部に固定し、表4に示すように連鎖移動剤TDMの添加量を変更した以外は、実施例1と同様の方法により、重量平均分子量を変更した試料(32)～(38)を得た。得られた試料を用いて前記押出成形加工性および成形体の表面性の評価を行った。結果を表4に示す。

【0051】

【表 4】

実施例番号	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	比較例 16	比較例 17	比較例 18
重合体試料番号	(32)	(33)	(34)	(35)	(36)	(37)	(38)
組成(部)	1 段目単量体 混合物	GMA 20 MMA 56 BA 14	90 — —	90 — —	20 56 14	90 — —	20 56 14
	2 段目単量体 混合物	MMA 3 BA 7	3 7	3 7	3 7	3 7	3 7
	連鎖移動剤	TDM 10	0.05 20	0.05 20	30	0.02	0
評価値結	重合転化率 (%)	99.4	99.7	99.6	99.3	99.7	99.6
	重合体の重量平均分子 量	23000	380000	22000	900	495000	2130000
	押出成形加工性	B	C	A	—	D	D
	成形体の表面性	A	A	A	—	—	—

【0052】

表4の結果より、試料(32)～(35)のように単量体混合物の重量平均分子量が本発明の範囲内である実施例17～20では、良好な押出成形加工性および成形体の表面性を有する組成物が得られることがわかる。一方、重量平均分子

量が本発明の範囲を超えて高い試料（37）、（38）を用いた比較例17～18では、押出成形加工性が低下することがわかる。また、重量平均分子量が本発明の範囲よりも低い試料（36）を用いた比較例16では、重合後のラテックスを塩析凝固する際に、重合媒体である水と分離することができなかつたため、評価することができなかつた。

【0053】

（実施例21～26）

エポキシ基含有アルキル（メタ）アクリレート40部を固定し、表5に示すように単量体の種類および量に置き換えた以外は、実施例1と同様の方法により試料（39）～（44）を得た。得られた試料を用いて前記押出成形加工性および成形体の表面性の評価を行った。結果を表5に示す。

【0054】

【表 5】

実施例番号	実施例	21	22	23	24	25	実施例
重合体試料番号	(39)	(40)	(41)	(42)	(43)	(44)	
組成(部)	GMA	—	40	40	40	40	40
	GA	40	—	—	—	—	—
	MMA	40	40	45	40	—	50
	BA	10	—	5	—	—	—
	BMA	—	10	—	—	—	—
1 段目単量体 混合物	ST	—	—	—	10	25	—
	AN	—	—	—	—	25	—
2 段目単量体 混合物	MMA	3	3	3	3	3	3
	BA	7	7	7	7	7	7
連鎖移動剤	TDM	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
重合転化率 (%)		99.8	99.7	99.7	99.8	99.4	99.7
重合体の重量平均分子量		53000	55000	52000	50000	50000	49000
押出成形加工性		B	B	B	C	C	B
成形体の表面性		A	A	A	A	A	A

【0055】

表5の結果より、試料(39)～(44)のように単量体の種類およびその量が本発明の範囲内である実施例17～20では、良好な押出成形加工性および成形体の表面性を有する組成物が得られることがわかる。

【0056】

(実施例27～30および比較例19～23)

連鎖移動剤である TDM の添加量を 1.0 部として得られる重量平均分子量を 50000 程度に調整し、表 6 に示したように単量体の種類および量を置き換えた以外は、実施例 6 と同様の方法により 1 段重合体試料 (45) ~ (53) を得た。得られた試料を用いて前記押出成形加工性および成形体の表面性の評価を行った。結果を表 6 に示す。

【0057】

【表 6】

実施例番号		実施例 27	実施例 28	実施例 29	実施例 30	比較例 19	比較例 20	比較例 21	比較例 22	比較例 23	
重合体試料番号		(45)	(46)	(47)	(48)	(49)	(50)	(51)	(52)	(53)	
組成(部)	1 段目単量体 混合物	GMA	18	18	18	18	18	18	40	90	
		MMA	3	3	45	75	—	—	—	—	—
		BA	7	7	7	7	—	—	—	—	—
		ST	72	—	30	—	—	—	41	50	10
		AN	—	72	—	—	—	—	41	—	—
		ET	—	—	—	—	82	72	—	—	—
	VA	—	—	—	—	—	10	—	—	—	
	2 段目単量体 混合物	MMA	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		BA	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	連鎖移動剤	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
重合転化率 (%)		99.2	99.4	99.7	99.7	99.3	99.2	99.6	99.2	99.1	
重合体の重量平均分子量		52000	53000	53000	51000	49000	49000	49000	49000	48000	
押出成形加工性		C	C	B	B	D	D	D	D	D	
成形体の表面性		A	A	A	A	—	—	—	—	—	
評価結果											

【0058】

表6の結果により、エポキシ基含有アルキル（メタ）アクリレート以外のアルキル（メタ）アクリレートの種類およびその量が本発明の範囲内である試料（45）～（48）を用いた実施例27～30では、良好な押出成形加工性および成形体の表面性を有する組成物が得られることがわかる。一方、エポキシ基含有アルキル（メタ）アクリレート以外のアルキル（メタ）アクリレートの種類およびその量が本発明のよりも少ない試料（49）～（53）を用いた実施例27～30では、押出成形加工性が低下することがわかる。

【0059】

（実施例31～36、比較例24、25、および参考例1）

実施例3で得られた試料（3）を、表7に示した配合比率で熱可塑性ポリエステル樹脂とブレンドし、前記押出成形加工性および成形体の表面性の評価を行った。結果を表7に示す。

【0060】

【表 7】

実施例番号	実施例 31	実施例 32	実施例 33	実施例 34	実施例 35	実施例 36	比較例 24	比較例 25	参考例 1
重合体試料番号	(3)	(3)	(3)	(3)	(3)	(3)	(3)	(3)	(3)
重合体試料添加量 (部)	0.3	3	8	15	20	45	0.05	60	0
評価結果	押出成形加工性	B	B	B	A	A	E	A	E
	成形体の表面性	A	A	A	B	B	—	D	—

【0061】

表7の結果より、重合体試料の配合比率が本発明の範囲内である実施例31～36では、良好な押出成形加工性および成形体を有する組成物が得られることがわかる。一方、重合体試料の配合比率が本発明の範囲よりも少ない比較例24では、十分な押出成形加工性が得られないことがわかる。また、添加量が本発明の範囲よりも多い比較例24では、成形体の表面性が悪化することがわかる。参考例1として、試料を全く添加しないときの評価も行った。

【0062】

【発明の効果】

本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤は、熱可塑性ポリエステル樹脂の熔融粘度を飛躍的に増大できる。この熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤を含む熱可塑性ポリエステル樹脂組成物は、押出成形、ブロー成形、カレンダー成形、特に難度の高い異型やボード、パイプなどの押出成形において安定した加工を可能とし、得られる成形品の表面性も改善される。

【書類名】 要約書

【課題】 熱可塑性ポリエステル樹脂の熔融粘度を効率的に向上させることにより、押出成形、ブロー成形、カレンダー成形、特に異型やボード、パイプなどの押出成形において安定した加工性を発現し、かつ、成形品の表面性が良好な熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を得る。

【解決手段】 熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対して、(a) エポキシ基含有アルキル(メタ)アクリレート15～95重量部、(b) 他のアルキル(メタ)アクリレート5～85重量部及び(c) これらと共重合可能な他のビニルモノマー0～80重量部を重合することにより得られる、重量平均分子量1000～40万の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤0.1～50重量部を配合することにより、押出成形において安定した加工性を発現し、かつ、表面性が良好な成形品が得られた。

【選択図】 なし

特願 2002-314667

出願人履歴情報

識別番号

[000000941]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

氏 名

鐘淵化学工業株式会社